



J.Maul

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA -
CCEN

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA – DQ

CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

JEFFERSON MAUL DE ANDRADE

SÍNTESE DE ÓXIDO DE COBRE II (CuO) PELO MÉTODO
HIDROTHERMAL ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS

JOÃO PESSOA

JANEIRO DE 2010

JEFFERSON MAUL DE ANDRADE

SÍNTESE DE ÓXIDO DE COBRE II (CuO) PELO MÉTODO HIDROTHERMAL ASSISTIDO DE MICRO-ONDAS

Monografia apresentada à Banca Examinadora do Departamento de Química da Universidade Federal da Paraíba – UFPB, como exigência parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Iêda Maria Garcia dos Santos

Área: Química Inorgânica

JOÃO PESSOA

JANEIRO DE 2010

JEFFERSON MAUL DE ANDRADE

SÍNTESE DE ÓXIDO DE COBRE II (CuO) PELO MÉTODO
HIDROTHERMAL ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS

Banca Examinadora

Prof^a. Dr^a. Iêda Maria Garcia dos Santos

Prof. Dr. José Geraldo de Paiva Espínola

Prof^a. Dr^a. Maria das Graças Azevedo Brasilino

JOÃO PESSOA

JANEIRO DE 2010

A553s Andrade, Jefferson Maul de.

Síntese de óxido de cobre II (CuO) pelo método hidrotermal assistido de micro-ondas / Jefferson Maul de Andrade. – João Pessoa, 2010.

47 p.

Inclui referências.

Monografia (graduação em Química) – Universidade Federal da Paraíba.

Orientadora: Professora Dr^a. Iêda Maria Garcia dos Santos.

J.Maul

Aos meus pais, mestres e amigos.

Dedico

J.Maul

A invencibilidade repousa na defesa,
a vulnerabilidade é revelada no
ataque.

A Arte da Guerra - Sun Tzu

Agradecimentos

Aos meus pais pelo carinho e suporte financeiro.

A minha orientadora Prof^a. Dra. Iêda Maria Garcia dos Santos, por existir na minha vida científica.

Ao Prof. Dr. Elson Longo, pelos fantásticos e instrutivos “*briefings*”.

Ao Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza, por confiar em mim ao permitir o uso do laboratório à noites, sábados, domingos e feriados.

Ao Prof. Dr. Dawy Keyson, pela orientação e amizade.

Ao Prof. Dr. Francisco Sávio Mendes Sinfrônio, pela amizade e orientação.

A Prof^a. Dra. Aldeiza Maurera, pela orientação na minha iniciação científica.

Ao Prof. Dr. José Geraldo de Paiva Espínola, pelos ensinamentos cinéticos.

A Prof^a. Dra. Maria Gardênia da Fonseca, pelo suporte na graduação.

A MSc. André Menezes, pela ajuda no desenvolvimento deste trabalho.

A Anderson Reis pela “condensação” e por me iniciar na computação química.

A Alan Reis por me ajudar a utilizar a centrífuga do DBM, e por contar as melhores piadas científicas.

Ao amigo Renan Aversari Câmara pelas conversas altamente filosóficas e científicas.

A todos os amigos do Lacom que contribuíram para meu crescimento científico

Ao CNPq pelo suporte financeiro

Resumo

O monóxido de cobre (CuO) apresenta muitas propriedades, que são de interesse acadêmico e industrial devido às suas propriedades óptico-eletrônicas, entre outras, com aplicação em catálise, sensores de gás, semicondutores, células solares.

Para a síntese desse material têm sido empregados diversos métodos. No presente trabalho o método hidrotermal assistido por micro-ondas foi adotado, devido a sua versatilidade. Esse método tem atraído bastante atenção por ser considerado um método limpo já que não necessita de solventes agressivos em sua marcha sistemática, bem como a possibilidade de obter partículas de diferentes morfologias e em escala nanométrica.

O método se mostrou eficiente na síntese do CuO, principalmente utilizando como agente alcalinizante o NaOH. Os pós obtidos foram caracterizados por Difratometria de Raios X (DRX), Infravermelho e Microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os difratogramas mostraram a evolução cristalina do metal, com as variações dos parâmetros como base, orientador e temperatura.

As micrografias mostraram claramente a evolução morfológica, com as variações do meio, apresentando placas e estruturas nanométricas que não puderam ser identificadas pelo MEV, já as alcalinizadas com NH₄OH mostraram estruturas micrométricas em forma de flor, e as sem presença de base evidenciaram aglomerados compostos por formas esferolíticas.

A utilização da espectrofotometria para a identificação da redução do cobre, dentro da célula, é pioneira para este tipo de síntese, mostrando resultados fascinantes.

Palavra chave: óxido de cobre, hidrotermal, micro-ondas.

SUMÁRIO

Conteúdo

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. A SÍNTESE HIDROTHERMAL	3
1.2. AS MICRO-ONDAS	4
1.3. O MONÓXIDO DE COBRE	8
2. METODOLOGIA.....	10
2.1. MATERIAIS	10
2.2. EQUIPAMENTO.....	10
2.3. SÍNTESE	11
2.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	13
2.4.1. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV).....	13
2.4.2. Difração de Raios X (DRX).....	13
2.4.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	13
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
3.1. ACETATO DE COBRE (REAGENTE)	15
3.2. SÍNTESE SEM A PRESENÇA DE BASE (S/B).....	16
3.3. SÍNTESE NA PRESENÇA DE HIDRÓXIDO DE AMÔNIO. (NH ₄ OH)	19
3.4. SÍNTESE NA PRESENÇA DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO. (NaOH)	22
3.5. SÍNTESE NA PRESENÇA DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO (NaOH), DIRECIONADOR (PEG300) E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (H ₂ O ₂).....	25
3.6. REFINAMENTO DOS DADOS DO DRX.....	27
3.6.1. Parâmetros de Rede.....	27
3.6.2. Largura a meia altura (FWHM)	29
3.6.3. Tamanho do cristalito	30
4. CONCLUSÕES	33
5. OUTRAS ATIVIDADES	34
6. REFERÊNCIAS	35

1. INTRODUÇÃO

A formulação, a síntese, o desenho e a caracterização de novos materiais freqüentemente denominados materiais avançados ou de alta tecnologia, com propriedades específicas, tem promovido o seu desenvolvimento com diversas possibilidades de aplicações. Esta ampla gama de alternativas também tem aberto novas rotas de síntese e de processamentos destes sistemas, o que tem permitido um maior desenvolvimento de métodos adequados para a obtenção destes materiais tanto para pesquisa fundamental quanto para aplicação tecnológica impulsionando de modo permanente a evolução da pesquisa mundial. [1,2]

Estes novos materiais caracterizam-se por possuírem estrutura, composição e morfologia altamente controladas e têm sido elaborados para atender às necessidades que as cerâmicas tradicionais não conseguem suprir nos projetos industriais atuais e futuros.

Conseqüentemente, a constante evolução dos materiais avançados promove estudos cada vez mais dinâmicos e ações multidisciplinares que são a força motriz para os programas de pesquisa e desenvolvimento dos diversos campos da ciência de modo a aperfeiçoar o desempenho requerido dos materiais e componentes formulados.

Dentre os diversos ramos nas áreas dos materiais, a síntese de pós nanométricos vem sendo bastante estudado. O objetivo da nanotecnologia é desenvolver novas propriedades nos materiais e inovar os processos baseados na crescente capacidade da tecnologia moderna de manipular átomos e moléculas [3].

Recentemente, o interesse maior se concentra na obtenção destes materiais com nanoestruturas 1D (nanofios, nanobastões, ou nanotubos) 2D (nanofitas e nanoplacas) e 3D (nanoflores, nanoestrelas, entre outros) em virtude das amplas aplicações apresentadas.

As propriedades tanto no monóxido de cobre, bem como em outros materiais dependem, prioritariamente, do tamanho e forma das partículas [4], bem como do método de síntese empregado para obtê-las. A grande fascinação desses materiais é que suas propriedades são freqüentemente superiores àqueles materiais convencionais que têm estruturas da fase ou do grão em uma escala micrométrica de tamanho ou volume [5]. Na verdade, as propriedades do “bulk” cerâmico dependem principalmente do tamanho primário das partículas. Dessa forma o tamanho e a morfologia das partículas representam um papel crucial para fabricação de materiais [6].

Em anos recentes, na literatura, tem sido descrita com sucesso a preparação de diversas nanoestruturas de PbS, Pb₃O₄, PbO, ZnO, Cu₂O, Cu, Se, CdS, Bi₂S₃, SnS₂ e CuO usando-se diferentes métodos [7-9]. Em contrapartida, o desenvolvimento de um novo método, o método hidrotermal de micro-ondas, no qual o processamento de materiais é baseado no aquecimento através da radiação de micro-ondas, vem ganhando, a cada dia, mais destaque e importância em várias aplicações, em virtude de uma série de vantagens potenciais frente aos métodos convencionais de aquecimento, uma vez que o processamento por micro-ondas pode exercer influência direta nas propriedades dos materiais [10]

Um grande interesse vem crescendo desde 1990 [11] em relação ao CuO devido a propriedades em que pode ser aplicado como sensor de gás, armazenamento de mídia magnética, transformação de energia solar, e para a produção de semicondutores, catalisadores e pigmentos.

A maioria dos relatos existentes, que tratam da obtenção de nanoestruturas de óxidos de cobre, é de síntese na fase de vapor ou no estado sólido. As sínteses na fase de vapor normalmente requerem condições reacionais severas, e, por sua vez, as sínteses em fase sólida comumente não asseguram a totalidade de reação do sistema, o que pode resultar em impurezas nos produtos ou baixa cristalinidade. Uma proposta de superação destas dificuldades pode acontecer por meio de rotas sintéticas que ocorrem em solução. Sínteses que envolvem processos hidrotermais podem usufruir de

condições de síntese amenas com excelente controle estequiométrico e da pureza dos produtos obtidos.

Sendo assim o foco do trabalho foi sintetizar pelo método hidrotermal assistido de micro-ondas o monóxido de cobre (CuO) em diferentes condições e avaliar suas características a curto e longo alcance bem como sua morfologia, devido às muitas aplicações decorrentes da modificação da última.

1.1. A síntese hidrotermal

A pesquisa hidrotérmica teve origem na Europa no final do século 19 e início do século 20. No início a técnica vinha se tornando bastante popular, mas as autoclaves necessárias para a elevação da pressão e retenção do solvente eram muito rudimentares o que gerava muitos problemas. Com a introdução das autoclaves de aço a técnica se tornou muito mais robusta. A maioria dos trabalhos realizados no final do século 19 foi confinada à Europa na área de mineralogia, petrologia e geoquímica. [12]

Com a introdução das autoclaves de aço as pressões puderam ser elevadas para mais de 10 Kgf./cm³, tornando possível que novos materiais fossem desenvolvidos. Até então, a maioria dos trabalhos nessa área era direcionado para silicatos. Antes da utilização das autoclaves de aço essa técnica era conhecida como “aquela que é utilizada na síntese de silicatos”.

A constante dielétrica é uma das propriedades mais importantes da solução. O conhecimento da dependência da temperatura com a constante dielétrica relativa é muito importante para o entendimento do fenômeno hidratação/desidratação, além da reatividade das variadas soluções em água em condições supercrítica. Drásticas mudanças na hidratação iônica são devido à diminuição da constante dielétrica (ϵ) e da densidade (ρ) da solução. [12]

Inúmeros óxidos metálicos e outros componentes praticamente insolúveis em água até o ponto de ebulição da mesma mostram uma

solubilidade apreciável quando a temperatura e pressão é elevada acima de 100°C e de 1 atmosfera, respectivamente. Esses materiais podem ser “crescidos” pelo método hidrotermal. Óxidos são usualmente “crescidos” a partir de soluções alcalinas e metais a partir de soluções ácidas. Uma excelente revisão foi feita por Rabenau. [12]

O “crescimento” hidrotermal pode ser considerado como um caso especial da síntese química por transporte de vapor. Este processo combina uma reação química com um processo de transporte. Quando os compostos são frugalmente solúveis com pontos de fusão altos, um alcalinizante é adicionado para aumentar a solubilidade da fase que está sendo “crescida”. [13]

A síntese hidrotermal usualmente demanda um tempo considerável, Dar et. al. [14] realizaram a síntese hidrotermal na fabricação de óxido de cobre. Em seus experimentos a temperatura foi variada entre 120-180°C e seu tempo variava entre 20-60 h. Embora a temperatura seja relativamente baixa, em relação às demais sínteses do estado sólido, a síntese hidrotermal ainda demanda uma quantidade de tempo muito grande o que a torna ineficiente em parâmetros como custo-benefício.

A introdução de uma nova fonte de calor para realizar a este tipo de síntese vem a tornando popular, esta fonte são as micro-ondas, isto devido principalmente a alta cinética agregada às micro-ondas que por muitas vezes vem reduzindo o tempo de síntese com relação ao hidrotermal convencional. Abaixo pode ser observado um esquema muito interessante sobre o crescimento de partículas no processo hidrotérmico.

1.2. As micro-ondas

As micro-ondas consistem em radiação eletromagnética não-ionizante, cuja região no espectro eletromagnético é a faixa de comprimento de onda que vai de 1 mm a 1 m e frequências de 30 GHz a 300 MHz [15], assim estão entre

a radiação do infravermelho e as frequências de rádio e tendo a vantagem de possuir algumas propriedades de ondas curtas e outras de ondas longas.

Devido à larga faixa do espectro em que as micro-ondas se encontram, há uma grande versatilidade de aplicação das mesmas. Elas podem ser irradiadas, refletidas, bem como utilizadas para o aquecimento e assim, aplicadas, por exemplo, em radares civis, aparelhos celulares e fornos domésticos que são usadas no aquecimento e cozimento de alimentos. Neste contexto, pode-se dizer que as micro-ondas estão inseridas no cotidiano de bilhões de pessoas em todo o mundo.

É importante lembrar que essa tecnologia teve sua criação derivada de experimentos militares durante a Segunda Guerra Mundial, logo após Randall e Boot terem inventado o magnetron (1939) que é o dispositivo eletrônico presente no “coração” do RADAR (Radio Detection And Ranging) que deveria ser usado com intuito defensivo, *a priori*. [30]

A relevância das micro-ondas em outras aplicações como em alimentos só veio a ser notado quando Spencer descobriu a influência das micro-ondas sobre os alimentos em 1940, quando acidentalmente se postou contra um guia de onda aberto (um tubo retangular utilizado pra transmitir micro-ondas) e uma barra de chocolate derreteu em seu bolso! Deste evento à construção do primeiro forno de micro-ondas experimental não demorou muito tempo. Spencer efetuou alguns ajustes no magnetron do radar e construiu, para uso próprio, o primeiro protótipo de um forno de micro-ondas. [30]

Para o aquecimento com micro-ondas, duas frequências são comumente usadas: 0,915 e 2,45 GHz. Recentemente, fornos de micro-ondas com frequências variáveis de 0,9 até 18 GHz têm sido desenvolvidos para o processamento de materiais [16]. A frequência de 2,45 GHz foi adotada para a maioria dos microondas domésticos por possuir boa penetração e interação com os alimentos.

O uso das micro-ondas permite transferir a energia diretamente para dentro do material onde é convertida em calor através da interação dos átomos e moléculas com o campo eletromagnético.

Assim, o aumento na cinética de cristalização em até duas ordens de magnitude é conseguido devido ao superaquecimento localizado na solução provocado pelas micro-ondas, reduzindo assim, consideravelmente o tempo de processamento. Essas vantagens fazem a tecnologia de micro-ondas muito atrativa em virtude de seus potenciais econômicos e benefícios tecnológicos [17,18]. Portanto, o uso de métodos hidrotermais promovidos por micro-ondas para obtenção de nanoestruturas de CuO, constitui-se em uma boa estratégia de síntese para o mesmo.

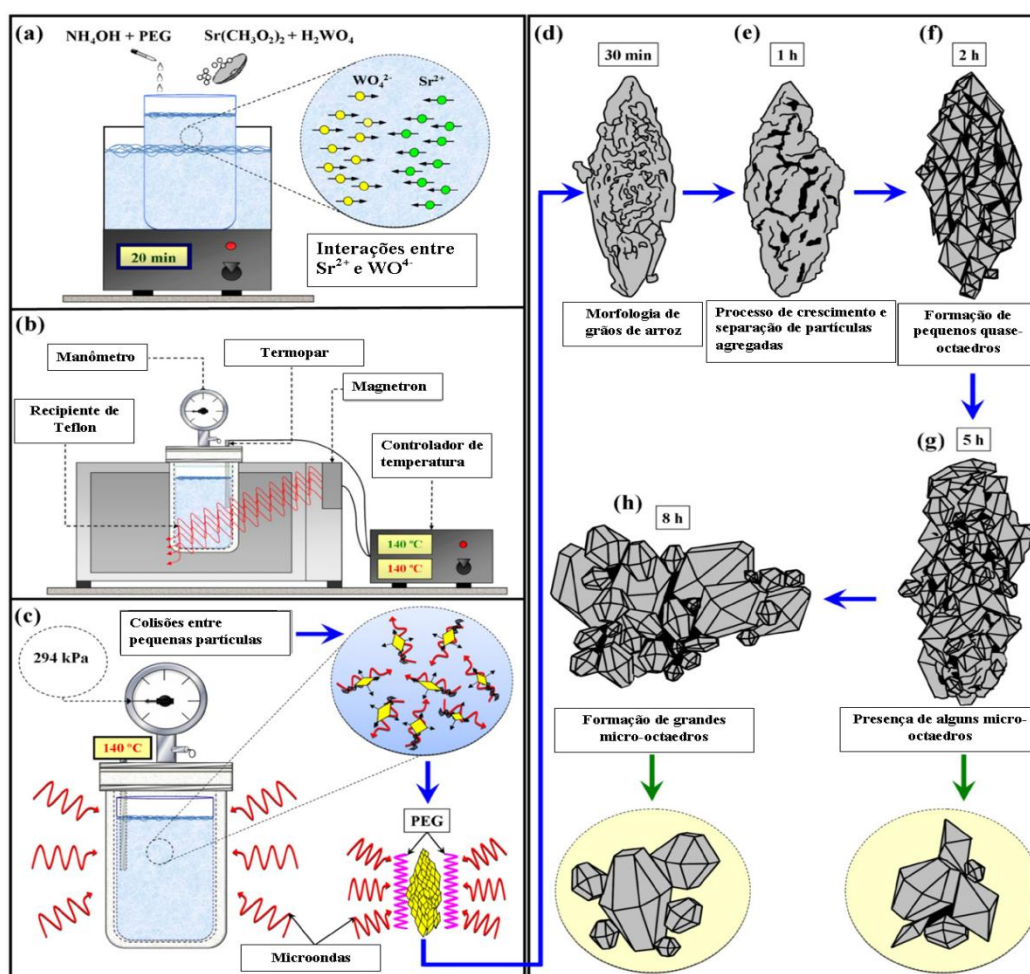


Figura 1. Representação esquemática da síntese e mecanismo de crescimento de partículas de SrWO_4 por HM [19].

Para melhor apresentar o método de forma esquemática pode ser observado na Figura 1 a obtenção de partículas de SrWO_4 pelo método hidrotermal assistido de micro-ondas [19]. Pode ser observado o modo de

aquecimento e a influência do tempo, na morfologia do material. Essa melhor organização é usualmente atribuída ao processo de redissolução do material.

Keyson et. al. [20] utilizou o método hidrotermal assistido por micro-ondas na síntese de óxido de cobre, na qual utiliza como sal precursor o carbonato de cobre e hidróxido de amônio como meio alcalinizante. Em suas sínteses ele chegou a reduzir o tempo da síntese hidrotermal para o tempo de 1 h mostrando a importância das micro-ondas na diminuição do tempo de síntese. Volanti et al. [21] também fala do uso do PEG como direcionador em suas sínteses de óxido de cobre utilizando o mesmo tempo de síntese de 1 h, Na Figura 2, é apresentado o mecanismo de crescimento utilizando PEG no crescimento do CuO.

D.P. Volanti et al. / Journal of Alloys and Compounds 459 (2008) 537–542

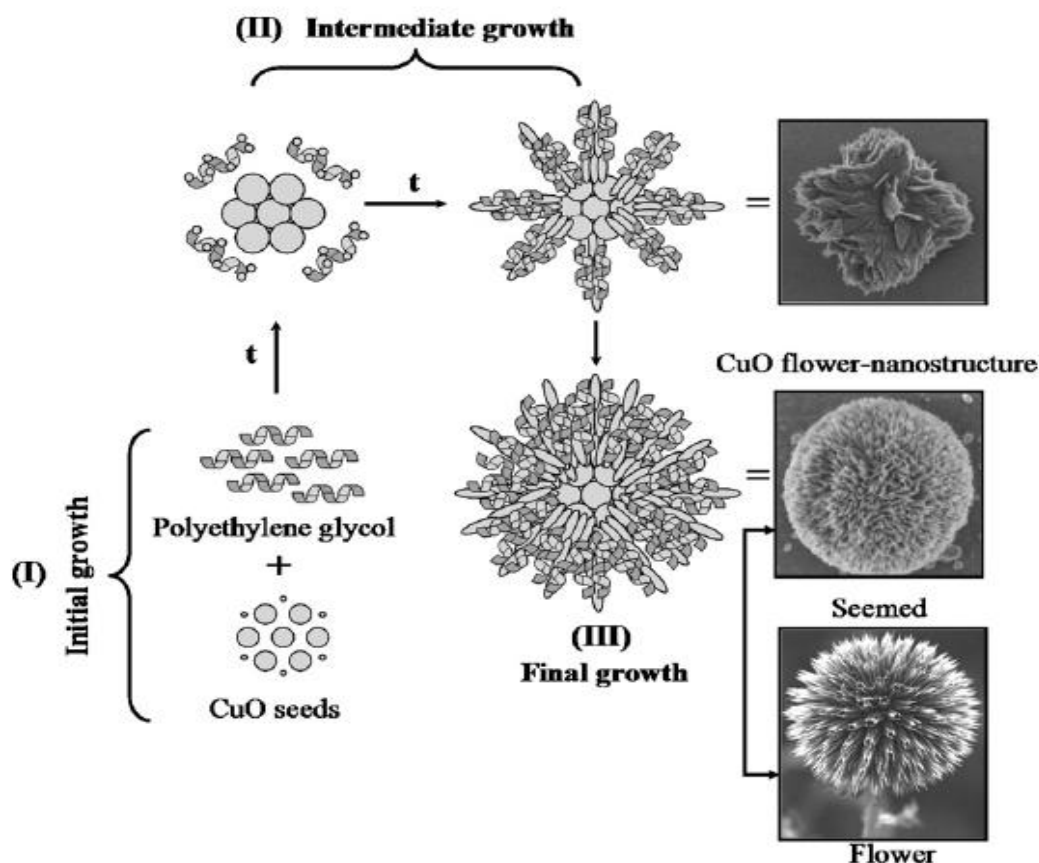


Figura 2. Representação esquemática da síntese e mecanismo de crescimento de partículas de CuO com PEG [21].

1.3. O monóxido de cobre

O grande interesse que vem crescendo desde 1990 [11] em relação ao CuO é principalmente devido ao seu “band gap”, que é estreito com valor em torno de 1,2 eV. Por ser menor que 1,85 eV, isto o qualifica como um semiconductor do tipo p, o que lhe confere propriedades que podem ser aplicadas em sensor de gás, armazenamento de mídia magnética, transformação de energia solar, e para a produção de semicondutores, catalisadores e pigmentos.

O monóxido de cobre possui estrutura cristalina do tipo monoclinica. Essa estrutura possui parâmetros de rede $a \neq b \neq c$ e $\alpha = \gamma = 90^\circ$ e $\beta = 99,55^\circ$, sendo $a = 4.692 \text{ \AA}$, $b = 3.428 \text{ \AA}$, e $c = 5.136 \text{ \AA}$, com volume da célula unitária de 81.52 \AA^3 [21]. Pertence ao grupo espacial C_{2h}^6 , onde o cobre está coordenado a quatro oxigênios em uma configuração que se aproxima de um quadrado planar. A estrutura da célula unitária do CuO e do Cu₂O pode ser vista na Figura 3:

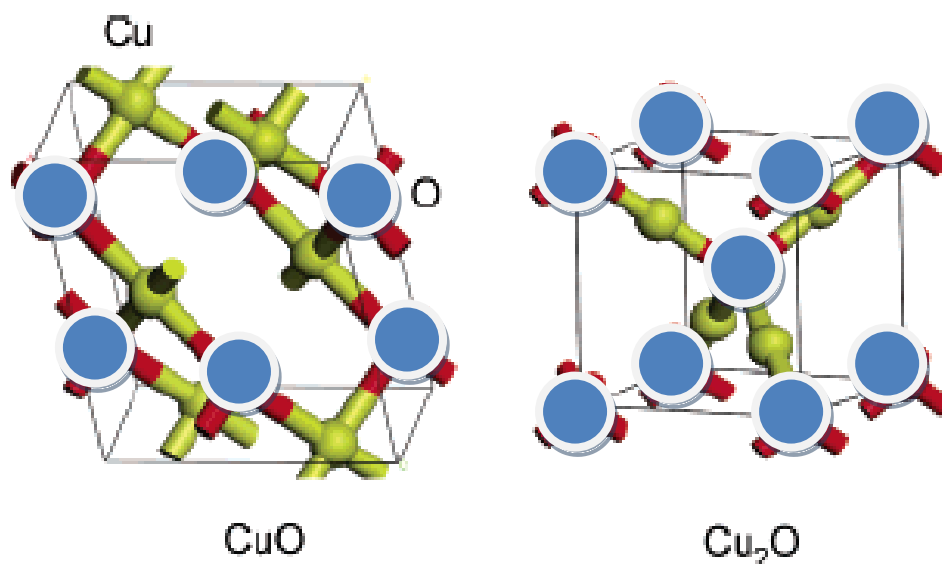


Figura 3 – Representação das células unitárias do CuO e do Cu₂O, essa ilustração foi modificada da referência [29]

Com relação as Regras de Pauli, pode-se falar um pouco mais sobre a estrutura do material e a coordenação no qual o metal se encontra, trazendo assim um melhor entendimento sobre a estrutura desse óxido.

Usando os valores de raios iônicos do livro (Physical Ceramics) temos que:

Raio do $\text{Cu}^{2+} = 0,057 \text{ nm}$ e o raio do O^{2-} é $0,138 \text{ nm}$. A razão entre cátion e anion serve para observar o tipo de coordenação na qual se encontra o cobre.

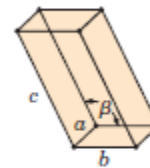
$$\frac{r_{\text{Cu}^{2+}}}{r_{\text{O}^{2-}}} = 0,413$$

Esse valor encontra-se no limite superior para a formação de coordenação tetraédrica em um cristal. Assim sua coordenação com grande tendência octaédrica tende a formação da estrutura monoclinica, a qual já foi descrita para o óxido de cobre anteriormente, no entanto para uma observação mais coesa para qualquer cristal dessa estrutura pode ser vista abaixo.

Monoclinic

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$$



2. Metodologia

2.1. Materiais

Para a preparação das nanoestruturas de óxido de cobre (II) foi utilizado o método hidrotermal assistido por micro-ondas. Quantidades apropriadas de cada reagente foram misturadas e transferidas para uma autoclave dentro do microondas para obtenção do material. Os reagentes utilizados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1- Materiais utilizados na síntese das nanoestruturas.

Reagentes	Fórmula	Origem	Pureza (%)
Acetato de Cobre	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	ALFA AESAR	98.0-100.0
Hidróxido de Sódio	NaOH	VETEC	P.A.
Hidróxido de Amônio	NH_4OH	VETEC	P.A.
Polietileno Glicol	PEG 300	Acros Organics	99,9
Peróxido de Hidrogênio	H_2O_2	VETEC	P.A.

2.2. Equipamento

O forno de microondas doméstico utilizado foi modificado, para este tipo de síntese. O funcionamento é da seguinte forma: as micro-ondas geradas no magnetron incidem no copo de teflon, sendo nesse último o local onde ocorre verdadeiramente a hidrotermalização. O magnetron é ligado diretamente ao controlador o qual, com ajuda de um termopar, controla a temperatura. As micro-ondas não incidem constantemente como em um forno microondas convencional, só há a emissão quando o controlador ajusta a temperatura. A pressão é uma função da temperatura, não havendo um ajuste de pressão

externa, a não ser quando adicionado o peróxido de hidrogênio, que a aumenta a pressão, mesmo antes da elevação da temperatura. A pressão é acompanhada por um manômetro. Um esquema detalhado pode ser visto na Figura 4.

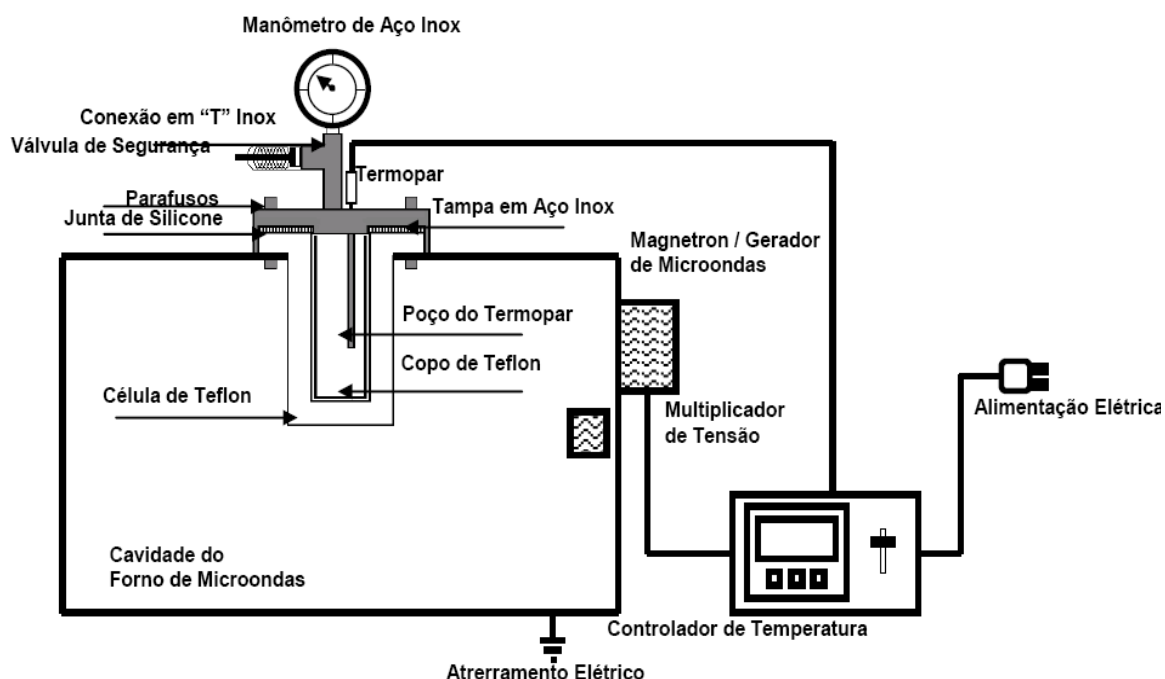


Figura 4 - Esquema do Forno de Micro-ondas doméstico adaptado para a síntese de materiais nanoestruturados.

2.3. Síntese

O acetato de cobre foi adicionado a 100 mL de água destilada em temperatura ambiente, sob agitação até completa dissolução, durante 15 minutos. Em seguida, 10 mL NaOH (2 mol/L) ou 5 mL NH₄OH (65% P.A) foi adicionada sob agitação, para alcalinizar o meio a fim de se obter uma suspensão.

A suspensão de cobre de pH próximo a 14 apresentava as seguintes colorações: cor azul leitoso quando adicionado NaOH e azul violeta quando adicionado NH₄OH. A suspensão foi transferida para o reator de Teflon sendo hermeticamente fechado e em seguida levado ao forno de micro-ondas doméstico modificado. Dentro do reator de Teflon há um aumento de pressão,

provocado pelo aquecimento, que aumenta a cinética das moléculas levando a evaporação parcial do solvente. O aumento da pressão e da temperatura juntamente com ação das micro-ondas, fornece a energia necessária para a obtenção do precipitado (óxido de cobre).

Cada reação foi realizada com 120 °C e 150 °C em diferentes intervalos de tempo, com razão de aquecimento de 10 °C/min., sob a pressão de 1,5 a 4 Kgf./cm³ dependendo da temperatura colocada. Após o processo, um precipitado preto foi formado e posteriormente centrifugado por várias vezes com água em temperatura ambiente para atingir um pH \approx 7. Após esse processo a precipitado é levado a uma estufa, onde seca a uma temperatura de 100°C durante 12 horas.

Toda a síntese é resumida na Figura 5.

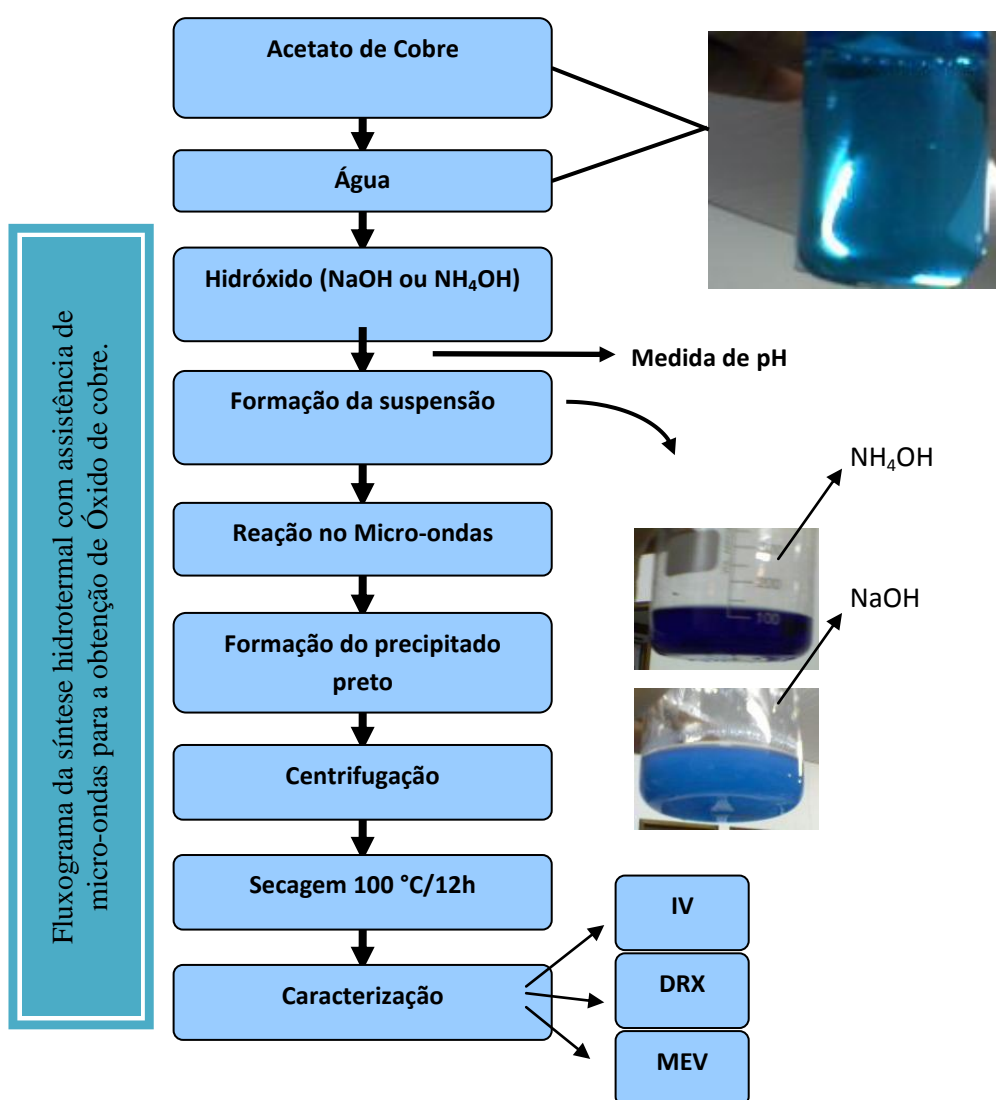


Figura 5 – Fluxograma da síntese hidrotermal do CuO.

2.4. Técnicas de caracterização

2.4.1. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos utilizando um Espectrofotômetro de marca BOMEM, modelo MB-102. As amostras foram prensadas em pastilhas de KBr, e os espectros foram registrados na região entre 4000 e 400 cm^{-1} .

A técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi utilizada para identificar as unidades estruturais dos compostos, com base nas frequências vibracionais das moléculas e a organização a curto alcance no caso de sólidos inorgânicos, e para verificar as possíveis espécies químicas presentes.

2.4.2. Difração de Raios X (DRX)

A fase cristalina do material foi analisada pela técnica de difração de raios-X, (DRX) em um equipamento Siemens D-5000, utilizando a radiação $K\alpha(\text{Cu}) = 1,540598 \text{ \AA}$, passo de varredura de 0,03 °/s em uma região de 2θ de 15° a 75°. Esta técnica foi utilizada para a identificação de fases cristalinas do material e é muito utilizada principalmente para a análise da organização estrutural a longo alcance. Os difratogramas obtidos pelos ensaios de difração de raios-X foram comparados com os padrões do arquivo JCPDS (45-0937) (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) para o CuO.

2.4.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A caracterização por MEV foi realizada para o estudo da morfologia das partículas. Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura, marca LEO, modelo 1430. Foi feita uma suspensão bastante diluída da amostra em

álcool isopropílico, em seguida, adicionou-se uma gota da suspensão no substrato de vidro, que após secagem foi recoberto com filme de ouro.

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que permite obter informações acerca da morfologia e tamanho dos grãos das amostras analisadas. Esta é uma técnica que fornece informações da textura, topografia e de superfície de pós, de filmes e pastilhas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Acetato de cobre (reagente)

Os espectros referentes ao sal precursor e as sínteses realizadas sem a presença de base estão apresentados na Figura 6.

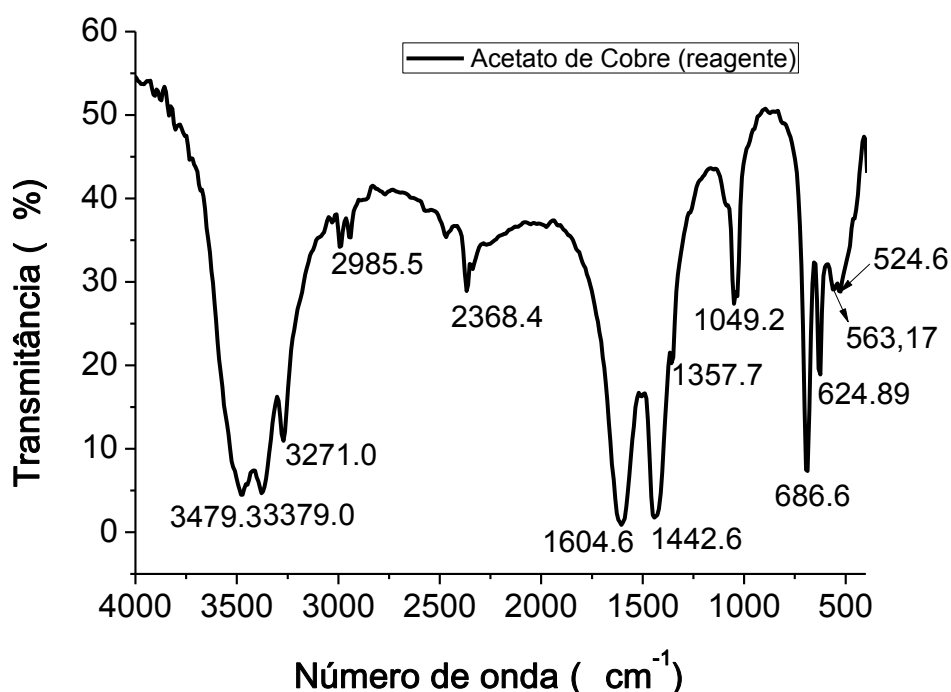


Figura 6 - Espectro de infravermelho do acetato de cobre.

Os picos em 3479 cm^{-1} , 3379 cm^{-1} , 563 cm^{-1} e 524 cm^{-1} são associados vibração e desdobramento do H_2O sendo que os dois últimos representam a água reticular [9,13], os picos em torno 1604 cm^{-1} , 686 cm^{-1} e 624 cm^{-1} estão relacionados ao COO vibracional, de estiramento e distorção angular. Os picos em 1442 cm^{-1} , 1357 cm^{-1} e 1049 cm^{-1} são associados ao estiramento simétrico, assimétrico e da distorção angular do CH_3 . Os picos referentes às ligações com o cobre não aparecem no espectro do acetato, pois são registrados em regiões inferiores ao captado pelo aparelho de infravermelho utilizado [22].

3.2. Síntese sem a presença de base (S/B)

Para avaliar se houve a formação de fase e se o processo ocorria sem formação de fase secundária foi feito um DRX, como apresentado na Figura 7.

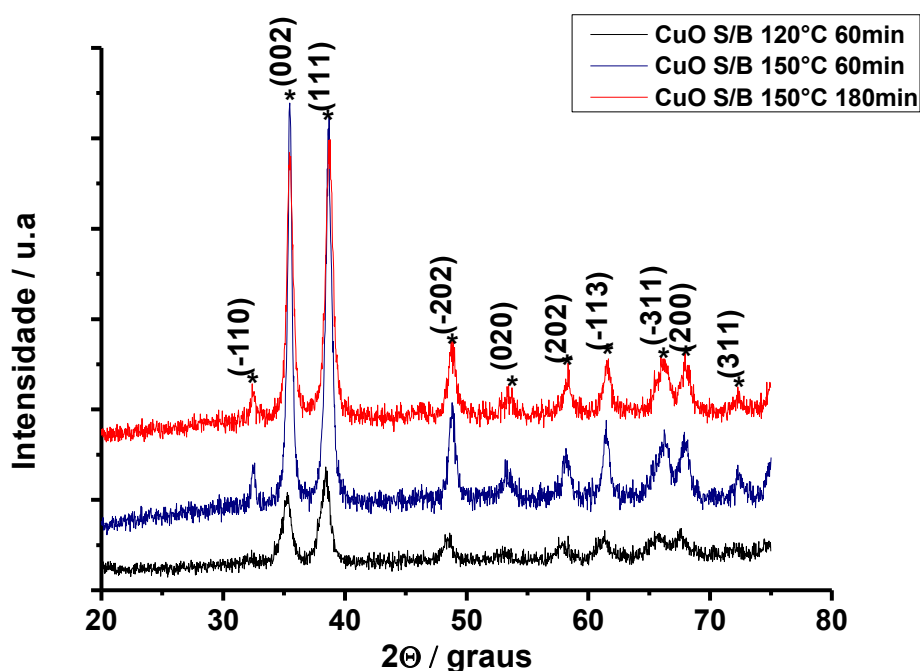


Figura 7 - CuO sintetizado sem base a 150°C e a 120°C

Observando os padrões de DRX da ficha JCPDS 45-0937 (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) pode ser observado que, em todas as sínteses, foi obtido o monóxido de cobre, monoclinico. As únicas alterações são quanto à cristalinidade. Na Figura 7 pode se notar que o CuO sintetizado a 150°C é muito mais cristalino que o obtido a 120°C. Verifica-se que com o aumento na temperatura a amostra apresenta-se mais cristalina, com picos mais bem definidos. Estes resultados confirmam a formação de fase e organização a longo alcance do material.

A sua estrutura a curto alcance foi observada. Por espectroscopia na região do infravermelho.

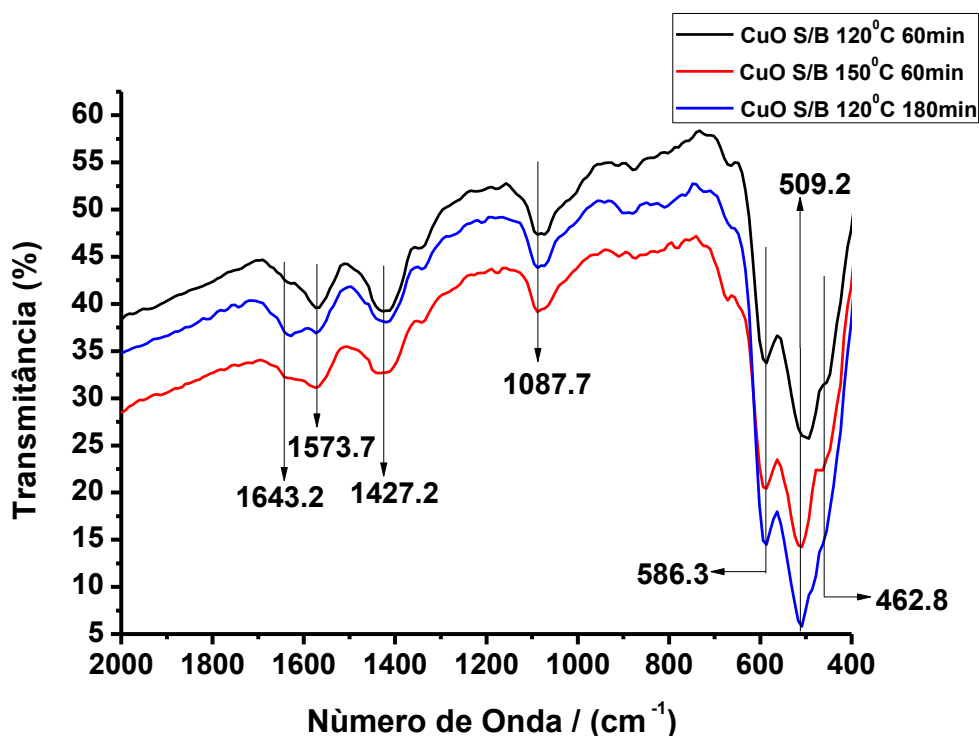


Figura 8- Espectro no infravermelho referente ao CuO sintetizado sem base, nas seguintes condições: 120°C e 60 min., 150°C e 60 min. e 150°C e 180 min.

As sínteses sem a presença de base apresentaram, após hidrotermalização, uma coloração azul no sobrenadante, o que indica que ainda há cobre em solução, ou seja, a síntese foi incompleta. No entanto observando os espectros, nota-se que há significativa diferença entre os espectros do acetato de cobre (sal precursor) e o material sintetizado. Estes resultados com a ajuda do DRX confirmam a formação do óxido de cobre, que possui características de organização a curto alcance.

Nos espectros referentes ao material sintetizado sem base (S/B) observa-se bandas nas seguintes regiões em torno de 1643 cm⁻¹ referentes ao H₂O absorvido e em 1087 cm⁻¹ referentes à OH. Em torno de 1573 cm⁻¹ e 1427 cm⁻¹ são referentes ao RCOO adsorvido na superfície do material [23], e podem ser confirmados ao comparar com o espectro do acetato de cobre, que indica que ocorreram pequenos deslocamentos. As bandas em torno de 586 cm⁻¹ e 509 cm⁻¹ e 462 cm⁻¹ são referentes às ligações Cu-O. Pela literatura [23, 24] esses picos confirmam a formação da fase, e pela definição dos picos pode-se dizer que o material está organizado a curto alcance. Por outro lado,

esses picos estão em posição diferente da reportado ao CuO acredita-se que seja devido à substituição do Cu^{II} pelo Cu^{I} na rede monoclinica, conforme descrito na literatura. [24]

A morfologia foi avaliada por um Microscópio eletrônico de varredura, como apresentado nas Figuras (9 a e b).

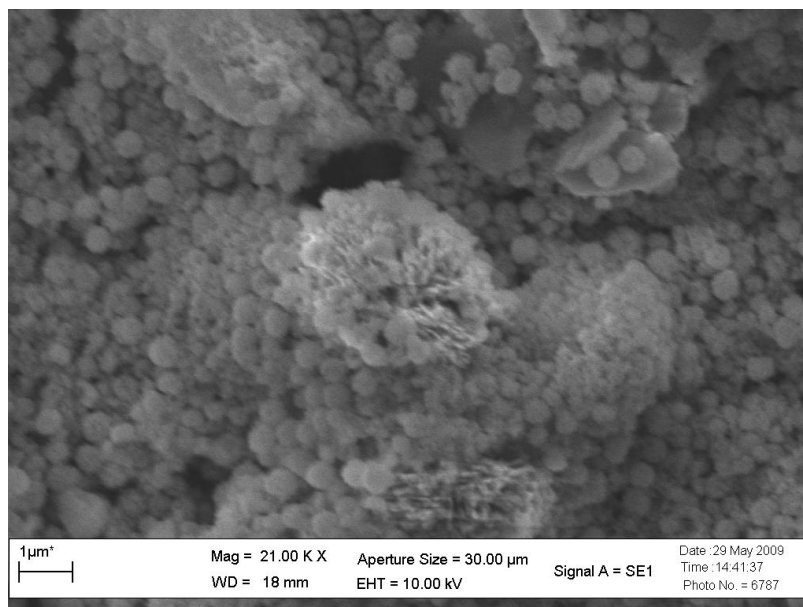


Figura 9a – Micrografia do CuO sintetizado sem base a 150°C por 180 min.

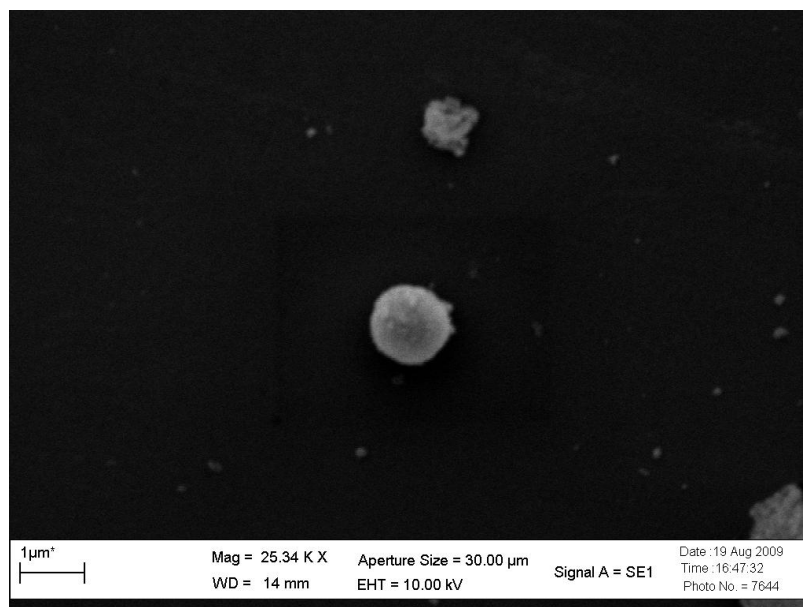


Figura 9b – Micrografia do CuO sintetizado sem base a 150°C por 180 min.

As micrografias apresentam uma morfologia esférica do material, com baixo grau de aglomeração indicando a presença de partículas menores. Para confirmar se houve a formação de partículas nanométricas é necessário utilizar um MEV de alta resolução ou o MET.

3.3. Síntese na presença de hidróxido de Amônio. (NH_4OH)

Na Figura 10 as duas sínteses utilizando hidróxido de amônio em dois tempos diferentes indicam uma alta cristalinidade. No entanto na síntese a 180 minutos a cristalinidade é menor, o que pode ser devido à reorganização que ocorre após a redissolução no material.

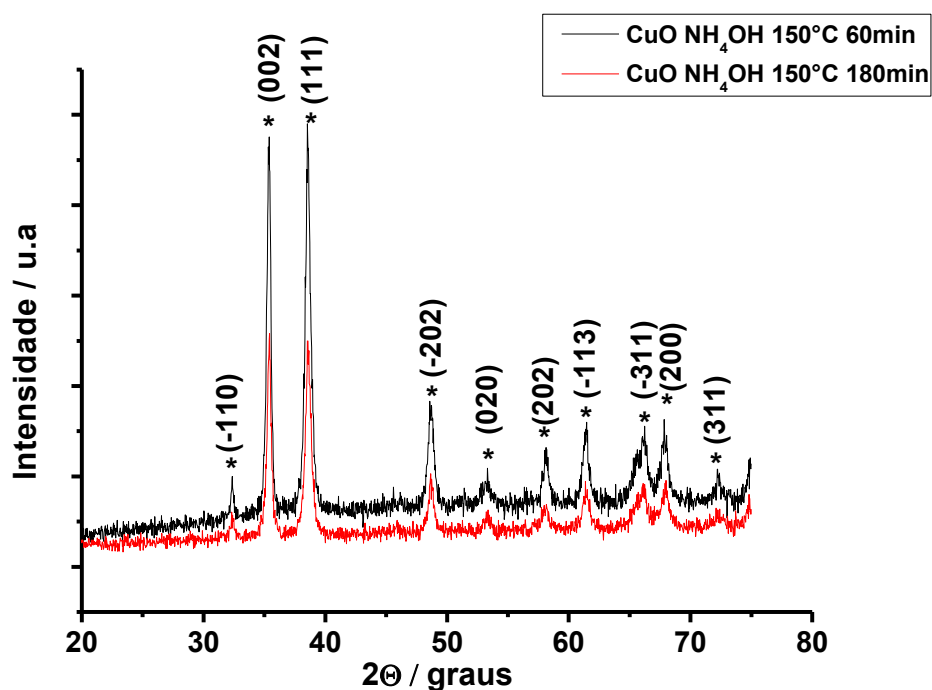


Figura 10 – DRX do CuO sintetizado com NH_4OH a 150°C e com tempos diferentes 60 min e 180 min.

Os espectros referentes às sínteses realizadas na presença de NH_4OH estão apresentados na Figura 11.

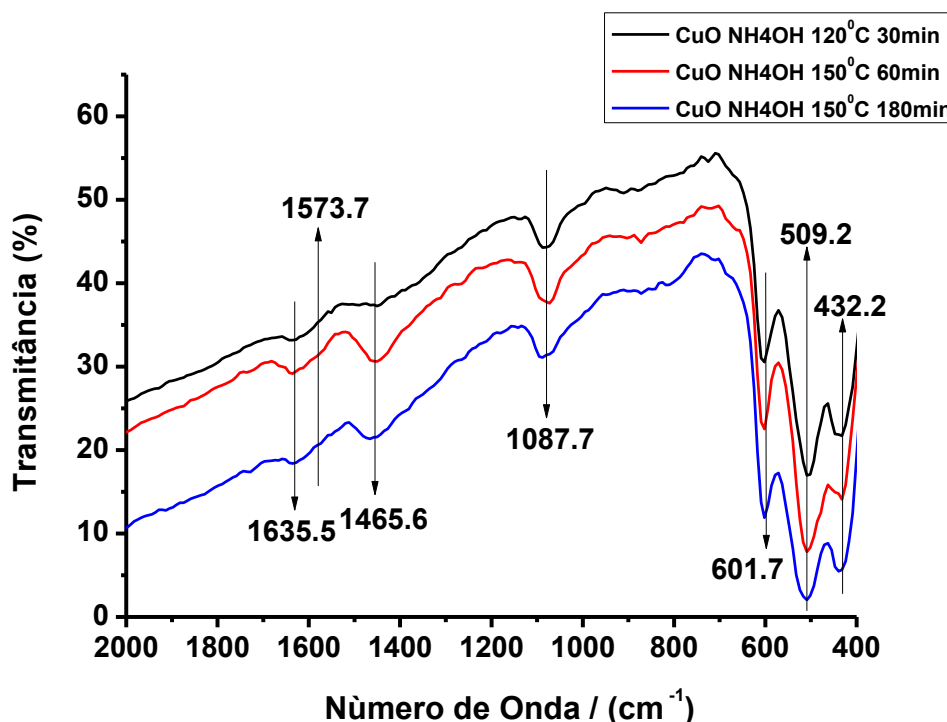


Figura 11 - Espectro de infravermelho do CuO sintetizado na presença de NH_4OH , nas seguintes condições: 120°C e 30 min., 150°C e 60 min. e 150°C e 180 min.

A solução na presença de NH_4OH apresentaram após síntese hidrotermal uma coloração azul violácea no sobrenadante, o que indica que ainda há cobre em solução, ou seja, a síntese foi incompleta. No entanto pode-se observar, bem como no caso anterior, notável diferença em relação aos espectros do acetato, o que indica a formação do óxido de cobre como já visto no DRX, indicando uma organização a curto alcance.

As bandas foram encontradas nas seguintes regiões: em torno de 1635 cm^{-1} referentes ao H_2O absorvido e em 1087 cm^{-1} referentes à OH. Em torno 1573 cm^{-1} e 1465 cm^{-1} são referentes ao RCOO adsorvido na superfície do material [23]. As bandas em torno de 601 cm^{-1} e 509 cm^{-1} e 432 cm^{-1} são referentes às ligações Cu-O, como visto anteriormente, no entanto mostrando maior organização a curto alcance, pela presença dos três bandas bem definidas [23,24] A posição das bandas é semelhante ao obtido por outros autores na síntese hidrotermal.

A morfologia pode ser vista nas micrografias apresentadas na Figura 12.

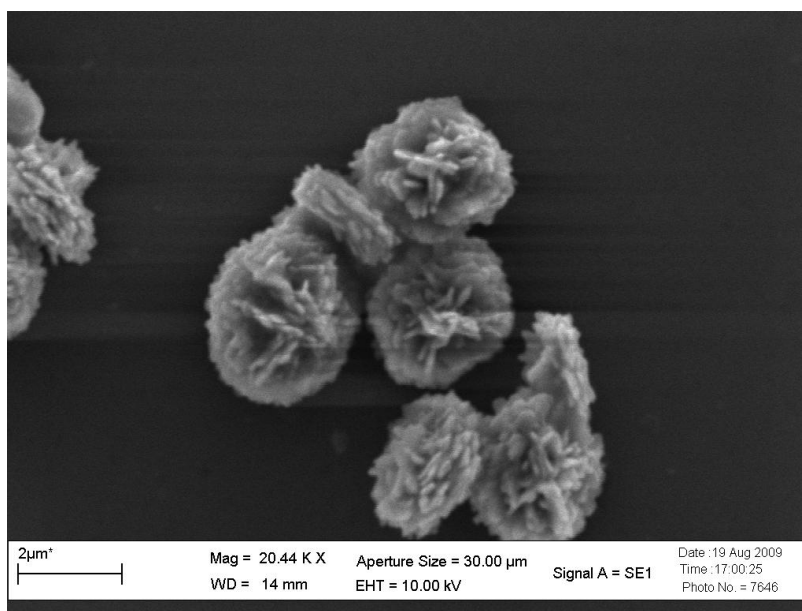


Figura 12a – Micrografia do CuO sintetizado NH_4OH a 150°C por 180

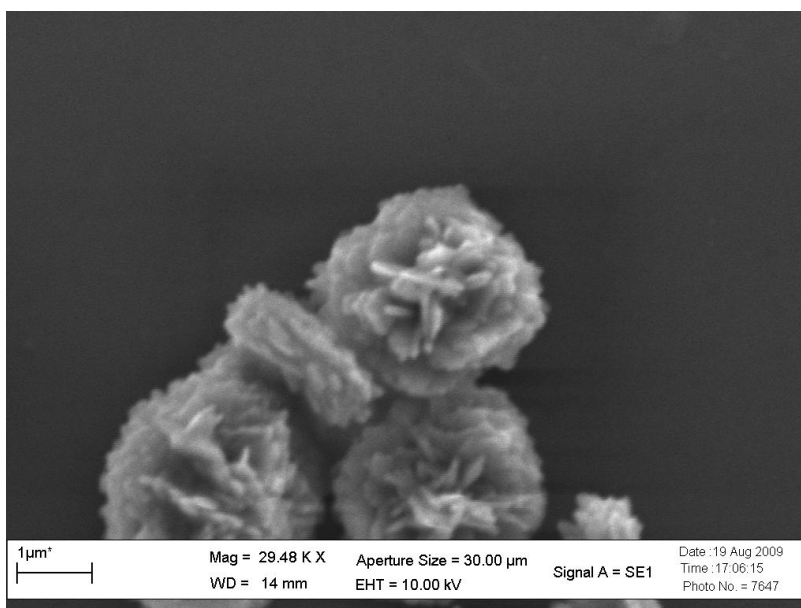


Figura 12b – Micrografia do CuO sintetizado NH_4OH a 150°C por 180

As micrografias mostram que as partículas se aglomeram em um formato que se assemelha a uma flor. Essas “flores” possuem tamanho micrométrico, no entanto as “pétalas”, apresentam semelhança com morfologia 2D de placas, e essas placas possuem a primeira vista, uma dimensão nanométrica como espessura.

3.4. Síntese na presença de hidróxido de sódio. (NaOH)

Os materiais sintetizados na presença de NaOH apresentaram o melhor resultado, pois todos os sobrenadantes ficaram translúcidos, o que é o indicativo de que a síntese foi completa.

Na figura 13, pode ser observado que mesmo há um tempo bem reduzido, as amostras apresentam alta cristalinidade, provavelmente devido a alta basicidade do NaOH que facilita a formação do hidróxido de cobre que é o intermediário da reação.

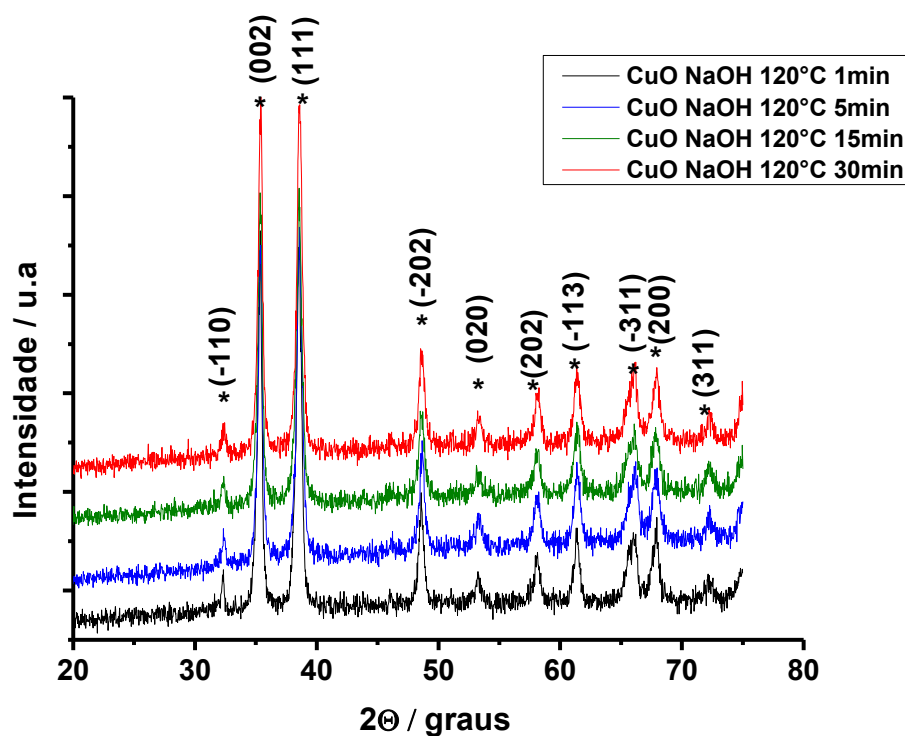


Figura 13 - Referente ao CuO sintetizado com NaOH a 120°C e com tempos diferentes e 1 min.

Os espectros referentes às sínteses realizadas na presença de NaOH estão apresentados na Figura 14.

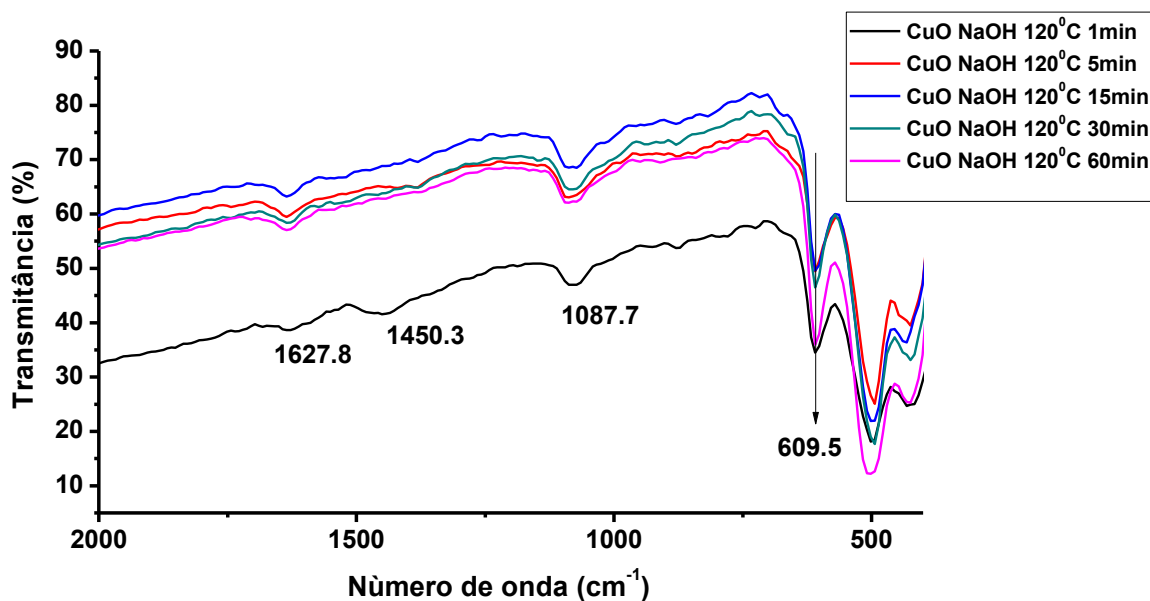


Figura 14 (a) – Espectro de infravermelho do CuO sintetizado com NaOH com a temperatura de 120°C em 60, 30, 15, 5 e 1 minuto(s).

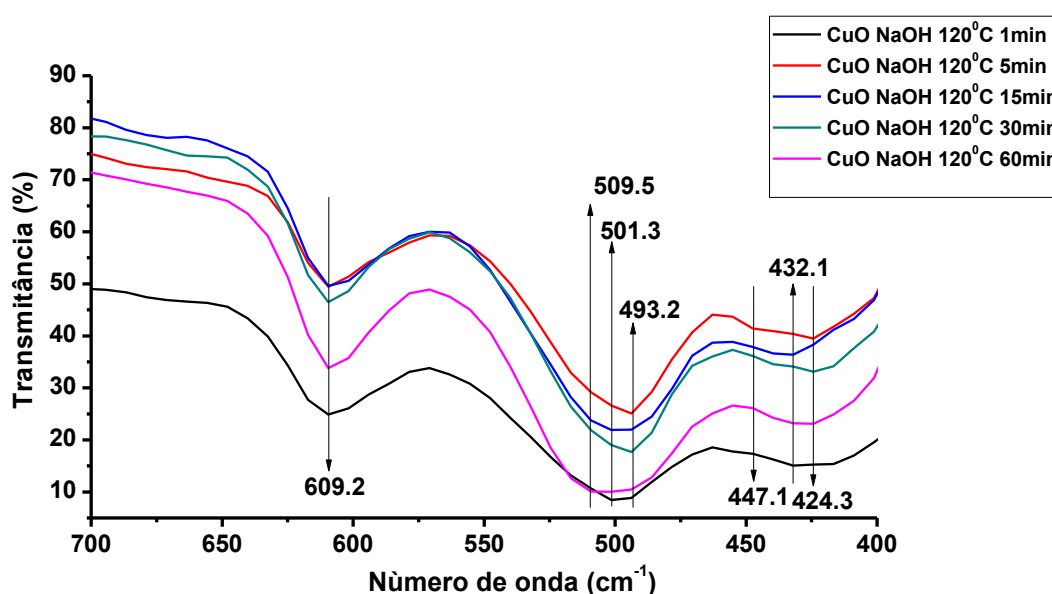


Figura 14 (b) – Detalhe do espectro de infravermelho do CuO na região de 700 a 400 cm^{-1} sintetizado com NaOH com a temperatura de 120°C em 60, 30, 15, 5 e 1 minuto(s).

A análise espectral mostra bandas similares às obtidos nos espectros de infravermelho das amostras sintetizadas com NH_4OH , com bandas nas seguintes regiões: em torno de 1627 cm^{-1} referentes ao H_2O absorvido e em 1087 cm^{-1} referentes à OH, em torno e 1450 cm^{-1} são referente ao CH_3

adsorvido na superfície do material, provenientes do sal de cobre utilizado. As bandas em torno de 609 cm^{-1} e 509 a 493 cm^{-1} e 447 a 424 cm^{-1} são referentes às ligações Cu-O. Observa-se que houve uma variação de 493 para 509 cm^{-1} o que indica que com o aumento do tempo é provável que esteja havendo o aumento da quantidade de Cu^{I} na rede [24]. Os espectros também apresentam indícios de organização a curto alcance.

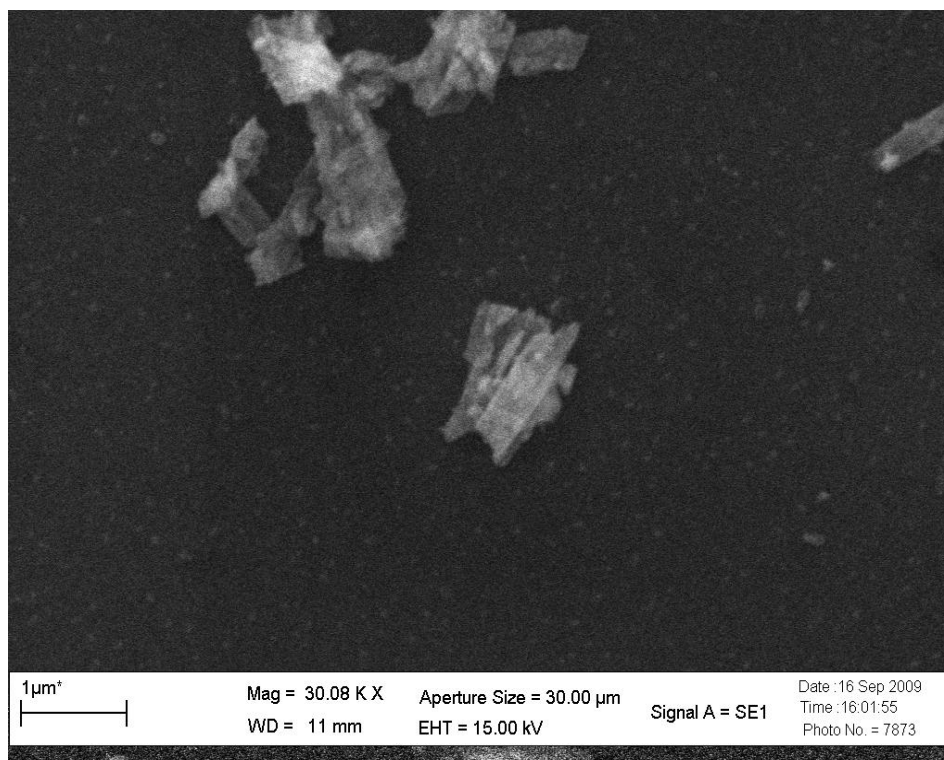


Figura 15 – Micrografia do CuO sintetizado com NaOH a 120°C por 1min.

Na Figura 15, é apresentada a micrografia do CuO com 1 min. de síntese. Observa-se que há a formação de placas e como pode ser observado há uma imensidade de pontos que apresentam coloração semelhante a das placas indício de partículas muito pequenas que não estão ao alcance do MEV, sendo necessária a utilização de uma técnica microscópica mais poderosa como o FEG. No entanto, com o aspecto tridimensional apresentado pela técnica microscópica é possível, como já observado na síntese com NH_4OH , vislumbrar que a espessura dessas placas é de ordem nanométrica.

3.5. Síntese na presença de Hidróxido de Sódio (NaOH), Direcionador (PEG300) e Peróxido de Hidrogênio (H₂O₂).

A influência do aumento da pressão e do uso do direcionador foi investigada, estruturalmente, morfologicamente assim como as sínteses anteriores, no entanto, foi também observado seu espectro de UV-Vis.

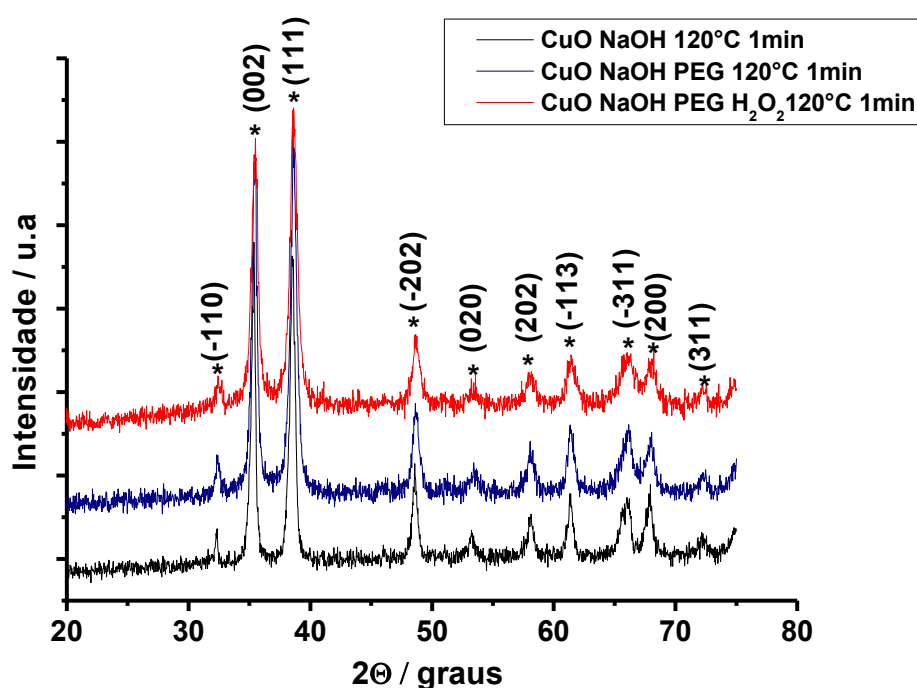


Figura 16 – DRX do CuO sintetizado com NaOH a 120°C e por 1 min.

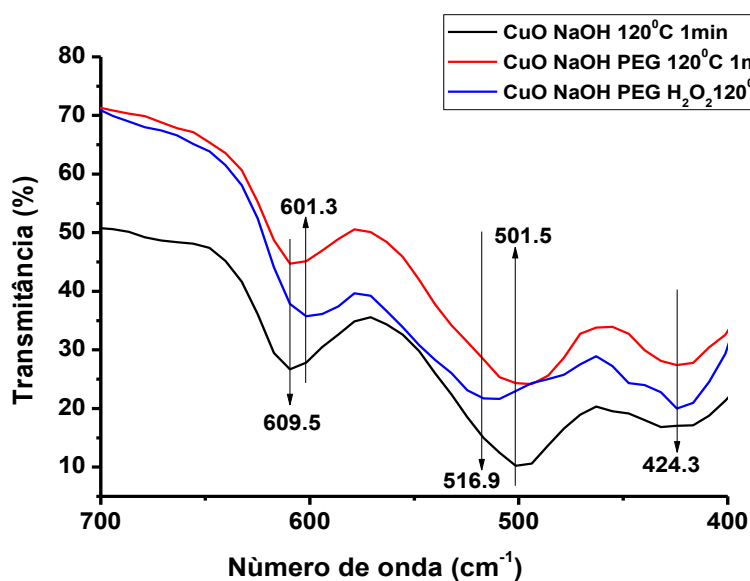


Figura 17 – Espectro de infravermelho na região de 700 a 400 cm⁻¹ referente ao CuO sintetizado com NaOH, com NaOH + PEG, NaOH + PEG + H₂O₂ com a temperatura de 120°C em 1 minuto.

Os DRX (Figura 16) indicam que todas as sínteses levaram a um material de alta cristalinidade sem fases secundárias.

Os espectros de infravermelho do material sintetizado na presença de PEG e na presença de PEG e H_2O_2 apresentaram o mesmo comportamento com deslocamento de algumas bandas. Esse deslocamento é mais pronunciado na amostra com PEG e H_2O_2 , sendo que a banda característica em torno de 500 cm^{-1} foi deslocado para 516 cm^{-1} , como dito anteriormente. Isso pode ser devido à presença de Cu^{I} na rede [24]. Indicando que o aumento da pressão pode estar favorecendo a redução.

A espectroscopia de UV-Vis foi utilizada para confirmar a presença da redução do cobre. Um fator interessante é que segundo Zhen et al. e Qu et. al. [25,26] as bandas de absorção do cobre (I) e cobre (II) são distintas, tornando assim mais fácil a identificação.

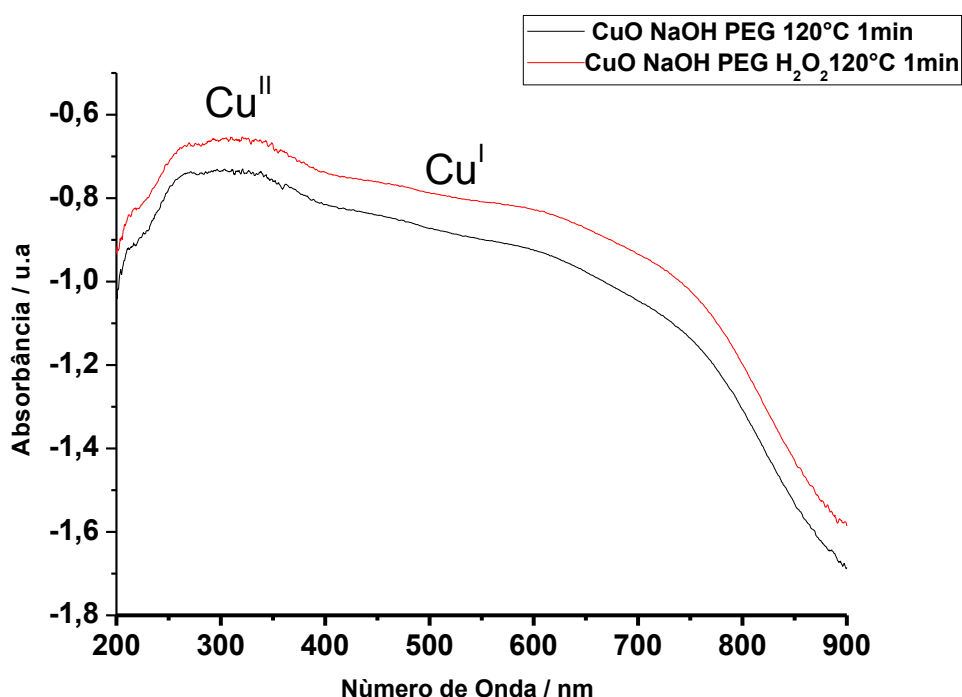


Figura 18 – Espectros de UV-Vis na região de 200 a 900 cm^{-1} referente ao CuO sintetizado com NaOH + PEG e NaOH + PEG + H_2O_2 na temperatura de 120°C por 1 minuto.

Até 350 nm pode ser visto uma região de maior absorbância referente ao cobre (II), no entanto se na célula apenas houvesse o Cu^{II} deveria haver a partir desse ponto uma queda vertiginosa, o que não é observado. O que se vê é uma absorbância que embora menor se estenda até aproximadamente 750 nm o que seria a indicação de que há cobre reduzido (Cu^{I}) na rede, o que vem confirmar o deslocamento nos picos do Infravermelho já descrito. [25,26]

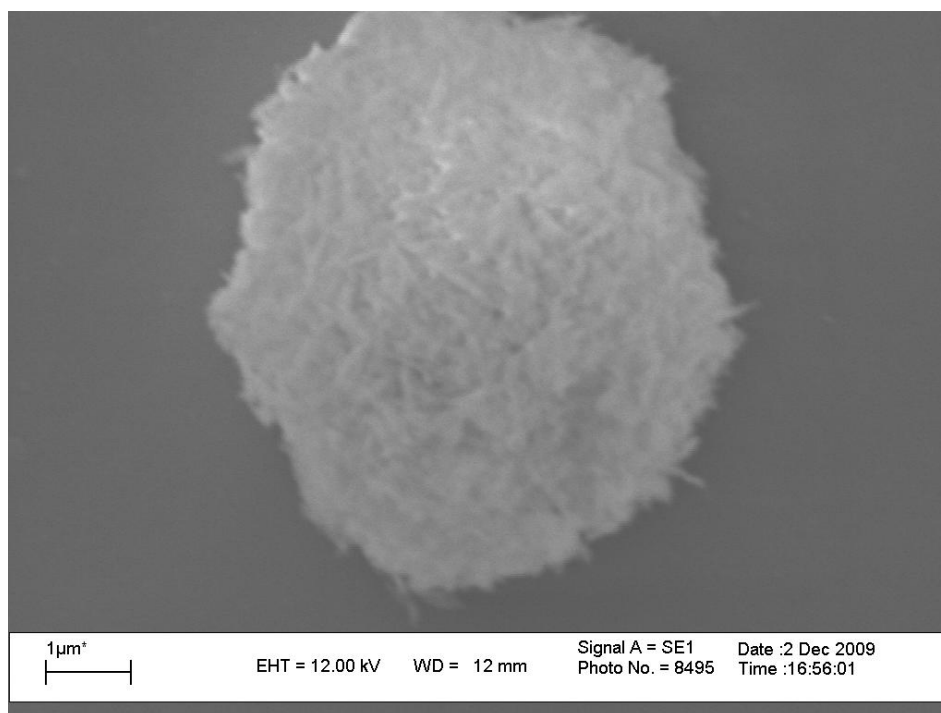


Figura 19 – Micrografia referente ao CuO sintetizado com NaOH e PEG em 120°C e 1 min.

Na figura 19 é apresentada a micrografia referente à síntese com direcionador, essa síntese apresenta morfologia em forma de agulha (bastões), que nesse na micrografia encontra-se aglomerado.

3.6. Refinamento dos dados do DRX

3.6.1. Parâmetros de Rede

A partir do DRX de todas as amostras apresentadas, foram feitos os cálculos dos parâmetros de rede, utilizando o programa Rede 93, desenvolvido pela UNESP.

Tabela 2- Parâmetros de Rede do CuO sintetizado em diferentes condições.

PARÂMETROS DE REDE								
PARÂMETROS					DESVIO PADRAO DOS PARAMETROS FINAIS			
Amostras	a	b	C	ângulos	A	B	C	ÂNGULOS
Padrão (JCPDS 45-0937)	4,69	3,43	5,13	99,92	-	-	-	-
CuO - S.B. - 120°C-60 min	4,74	3,44	5,16	99,29	0,01	0,03	0,01	0,01
CuO - S.B. - 150°C - 60 min	4,69	3,43	5,15	99,29	0,01	0,06	0,01	0,01
CuO - S.B. - 150°C - 180 min	4,69	3,43	5,14	99,48	0,01	0,01	0,01	0,01
CuO - NH ₄ OH - 150°C - 60 min	4,70	3,44	5,15	99,41	0,01	0,01	0,01	0,01
CuO - NH ₄ OH - 150°C - 180 min	4,70	3,44	5,14	99,45	0,01	0,01	0,01	0,01
CuO - NaOH - 120°C - 1 min	5,02	3,39	5,05	102,70	0,08	0,22	0,06	0,01
CuO - NaOH - 120°C - 5 min	4,70	3,44	5,15	99,40	0,01	0,02	0,01	0,01
CuO - NaOH - 120°C - 15 min	4,81	3,36	5,21	97,80	0,04	0,32	0,04	0,01
CuO - NaOH - 120°C - 30 min	4,72	3,44	5,14	99,56	0,01	0,01	0,01	0,01
CuO - NaOH - 120°C - PEG - 1 min	4,71	3,44	5,15	99,43	0,01	0,06	0,01	0,01
CuO - NaOH - 120°C - PEG - H ₂ O ₂ - 1 min	4,71	3,45	5,14	99,48	0,01	0,06	0,01	0,01

Como pode ser visto na planilha os menores desvios da célula unitária ocorreram para as amostras sintetizadas com NH₄OH, mesmo para a amostra que possui menor grau de cristalinidade, indicando a formação de cristais de boa qualidade.

Para a síntese sem base, foi observado um maior desvio nos parâmetros de rede da amostra sintetizada a 120°C. A 150°C, a célula tem menor deformação, apesar da ausência da base.

Na presença de NaOH, o tempo de 1 min. leva a fortes desvios padrão, além de valores de a,b,c e β bem distintos da amostra padrão. Este problema é sanado com o uso do direcionador. Tempos maiores de síntese também melhoram a qualidade dos cristais, porém a variação dos parâmetros em 15 min. de síntese indica que ocorre redissolução-recristalização.

Através dos parâmetros de rede, foi calculado o volume da célula unitária para cada síntese. O volume para a célula monoclinica que possui quatro graus de liberdade é dada pela equação 1.

$$V = a \times b \times c \times \text{sen } \beta \quad (1)$$

Tabela 3- Volume da célula unitária do CuO sintetizado em diferentes condições.

Volume da Célula Unitária	
Amostras	Volume da célula unitária $a \times b \times c \times \text{sen } B$
Padrão	81,1
CuO - S.B.- 120°C-60 min	82,9
CuO - S.B. - 150°C - 60 min	81,9
CuO - S.B. - 150°C - 180 min	81,4
CuO - NH ₄ OH - 150°C - 60 min	82,2
CuO - NH ₄ OH - 150°C - 180 min	82,1
CuO - NaOH - 120°C - 1 min	83,8
CuO - NaOH - 120°C - 5 min	82,2
CuO - NaOH - 120°C - 15 min	83,6
CuO - NaOH - 120°C - 30 min	82,3
CuO - NaOH - 120°C - PEG - 1 min	82,4
CuO - NaOH - 120°C - PEG - H ₂ O ₂ - 1 min	82,3

Pelo resultado apresentado no cálculo do volume da célula, pode-se concluir que as sínteses com NaOH em 1 e 15 minutos, formaram grande número de defeitos que foi evidenciado pelo aumento do volume da célula. Isso pode ser resolvido quando adicionado PEG e PEG + H₂O₂, como apresentado anteriormente

3.6.2. Largura a meia altura (FWHM)

A largura a meia altura (FWHM - Full Width at Half Maximum) dos picos foi determinada usando o programa PeakFit. A partir deste cálculo é possível entender a organização do cristal, a longo alcance. A medida do FWHM é uma medida comparativa uma vez que é praticamente impossível ter um pico que se comporte como uma gaussiana perfeita.

Tabela 4- Largura a meia altura do pico (101), do CuO sintetizado em diferentes condições.

FWHM	
Amostras	FWHM
CuO - S.B. - 120°C-60 min	0,894
CuO - S.B. - 150°C - 60 min	0,397
CuO - S.B. - 150°C - 180 min	0,618
CuO - NH ₄ OH - 150°C - 60 min	0,405
CuO - NH ₄ OH - 150°C - 180 min	0,412
CuO - NaOH - 120°C - 1 min	0,363
CuO - NaOH - 120°C - 5 min	0,382
CuO - NaOH - 120°C - 15 min	0,410
CuO - NaOH - 120°C - 30 min	0,425
CuO - NaOH - 120°C - PEG - 1 min	0,455
CuO - NaOH - 120°C - PEG - H ₂ O ₂ - 1 min	0,659

Os resultados obtidos indicam que o aumento no tempo de síntese aumenta a desordem a longo alcance. Isto pode ser devido à formação de defeitos (como a redução do Cu^{II}) ou ao processo de redissolução-recristalização, comum nessas sínteses [28].

3.6.3. Tamanho do cristalito

O tamanho do cristalito tem implicações diretas nas propriedades dos materiais. As mais conhecidas são a robustez e a dureza do material que acompanham a diminuição do tamanho do grão.

Para se calcular o tamanho do cristalito foi utilizada a equação de Scherrer (2)

$$t = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta} \quad (2)$$

e

$$B^2 = B_M^2 - B_S^2 \quad (3)$$

Onde:

t = tamanho do cristalito

λ = comprimento de onda

θ = ângulo de difração

B = ampliação da linha de difração medidos na largura a meia altura (FWHM)

B_M = é a largura a meia altura da amostra

B_s = é a largura a meia altura do quartzo (padrão)

Assim os valores do tamanho do cristalito são apresentados abaixo:

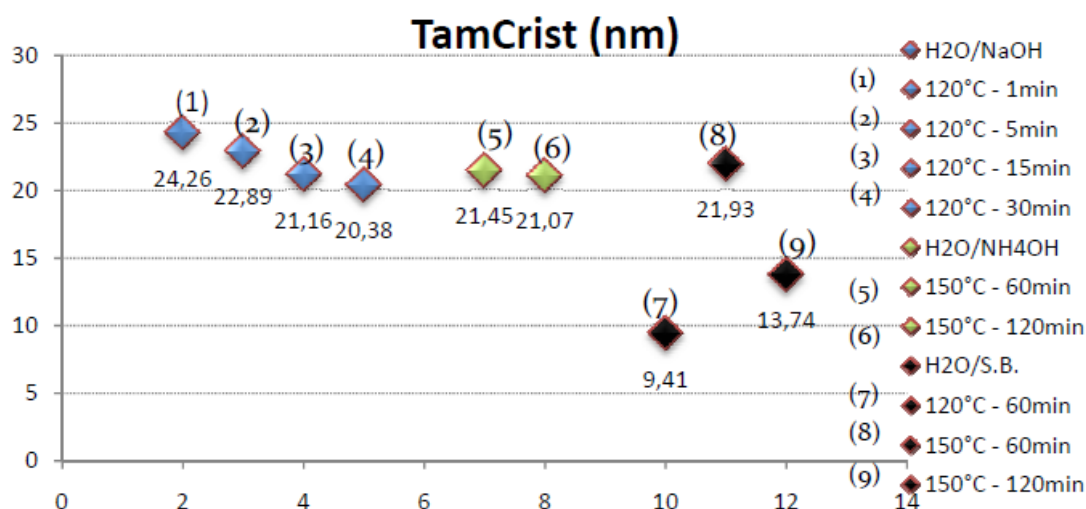


Figura 20 – Tamanho de cristalito das amostras sintetizadas em diferentes condições.

No Figura 20 é observado que na síntese de 1 min. o cristal apresenta um maior tamanho de cristalito, diminuindo para tempos maiores. Essas variações são provavelmente devidas ao fenômeno da redissolução.

Pode-se observar que o uso hidróxido de amônio, leva a um tamanho de cristalito bem menor. Levando em consideração de Bragg os dados corrobora as observações já feitas com relação a largura a meia altura (FWHM)

A retirada da base teve um papel pouco significativo em relação ao tamanho do cristalito, provavelmente por possuir menor influência do fenômeno de redissolução.

4. CONCLUSÕES

Através das análises realizadas, pode ser visto que o método hidrotermal assistido por micro-ondas foi eficiente para a síntese do óxido de cobre, especialmente quando utilizado o NaOH como agente alcalinizante. A análise do DRX foi fundamental para observar essa eficiência, já que o mesmo não apresentou fase secundária para nenhuma das amostras, mostrando que o material produzido possui alta pureza.

A redução do Cu^{II} para Cu^{I} na rede que estava sendo observada pelo deslocamento dos picos do infravermelho na região em torno de 500cm^{-1} , pode ser confirmada através dos espectros de UV-Vis, que mostram absorção na região do Cu^{I} . Os difratogramas apresentam uma única fase, mesmo com o aparecimento do Cu^{I} na rede.

As amostras sem utilização de base e com NH_4OH , não apresentaram uma síntese completa, provavelmente devido a não possuírem o seu equilíbrio deslocado para a formação do hidróxido de cobre, que é o intermediário da reação. [27]

Pelas micrografias obtidas no MEV, notou-se que as amostras que não utilizaram a base possuíam formato esférico e baixo grau de aglomeração. As amostras que foram alcalinizadas com NaOH formaram placas mas também apresentam alta quantidade de material que não pode ser morfológicamente identificado com a resolução microscópica utilizada. Já as amostras alcalinizadas com NaOH mas que utilizaram direcionador, possuem formas de agulhas mostrando grande influência do direcionador.

5. OUTRAS ATIVIDADES

Trabalho apresentado na forma de painel no 11º International Conference on Advanced Materials (ICAM) que foi realizado entre os dias 20-25 de setembro de 2009, com título “**CuO SYNTHESIZED BY MICROWAVE HYDROTHERMAL METHOD AT DIFFERENT CONDITIONS**”.

Premio Jovem pesquisador concedido pela UFPB, Referente ao trabalho apresentado no PIBIC “**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOESTRUTURAS CRISTALINAS DE ÓXIDO DE COBRE, OBTIDAS ATRAVÉS DE REAÇÕES HIDROTÉRMICAS DE MICROONDAS**”

6. REFERÊNCIAS

- [1] PONTES, F. M.; MAURERA, M. A. M. A.; SOUZA, A. G.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; MAGNANI, R.; MACHADO, M. A. C.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A.; Preparation, structural and optical characterization of BaWO₄ and PbWO₄ thin films prepared by a chemical route; *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23 (2003) 300.
- [2] KODAIRA, C. A.; BRITO, H. F.; MALTA, O. L.; SERRA, O. A.; Luminescence and energy transfer of the europium (III) tungstate obtained via the Pechini method; *Journal Of Luminescence*; 101 (2003) 11-21.
- [3] BORSCHIVER, S. et al., Patenteamento em Nanotecnologia: Estudo do Setor de Materiais Poliméricos Nanoestruturados, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 15 (2005) 245.
- [4] VASEEM, M.; UMAR, A.; HAHN, Y.B.; KIM, D.H.; LEE, K.S.; JANG, J.S.; LEE, J.S.; Flower-Shaped CuO Nanostructures Structural, Photocatalytic and XANES Studies; *Catalysis Communications* 10 (2008) 11–16.
- [5] SHAOPING, L. et al., Size effects in nanostructured ferroelectrics, *Physics Letters A*, 212 (1996) 212-341.
- [6] SELBACH, S. M. et al., Decomposition and Crystallization of a Sol–Gel-Derived PbTiO₃ Precursor, *Journal of The American Ceramic Society*, 90 (2007) 2649.
- [7] YANG, Z. et al., Controlled Synthesis of CuO nanostructures by a simple solution route, *Journal of Solid State Chemistry*, 180 (2007) 1390.
- [8] JIA, B. ; GAO, L., Synthesis and characterization of single crystalline PbO nanorods via a facile hydrothermal method, *Materials Chemistry and Physics*, 100 (2006) 351.
- [9] LIU, X. et al., Temperature-controlled self-assembled synthesis of CuO, CuO₂, and Cu nanoparticles through a single-precursor route, *Materials Science and Engineering A*, 448 (2007) 7-14.

- [10] GERLING, J. E., Microwave-oven power: a technical review, *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 22 (1987) 199.
- [11] HAN, W.K; CHOI, J.W.; HWANG, G.H.; HONG, S.J.; LEE, J.S.; KANG, S.G.; Fabrication of Cu nano particles by direct electrochemical reduction from CuO nanoparticles; *Applied Surface Science* 252 (2006) 2832–2838.
- [12] Byrappa, K.; Haber, M.; Handbook of Hydrothermal Technology Publisher: William Andrew; 1st edition (January 14, 2002)
- [13] Wold, A.; Dwight, K.; Solid State Chemistry Publisher: Springer; 1 edition (February 22, 2009)
- [14] DAR, M.A.; KIM, Y.S.; KIM, W.B.; SOHN, J.M.; SHIN, H.S.; Structural and magnetic properties of CuO nanoneedles synthesized by hydrothermal method; *Applied Surface Science*; 254 (2008) 7477–7481
- [15] SANSEVERINO, A. M., Micro-ondas em síntese química, *Química Nova*, 25 (2002) 660.
- [16] SIORES, E. ; DOREGO, D., Microwave applications in materials joining, *Journal of Materials Processing Technology*, 48 (1995) 619.
- [17] DEM'YANETS, L. N. ; LYUTIN, V. I., Status of hydrothermal growth of bulk ZnO: Latest issues and advantages, *Journal of Crystal Growth*, 310 (2008) 993.
- [18] FLIFLET, A. W.et al., A study of millimeter-wave sintering of fine-grained alumina compacts, *IEEE Transactions on Plasma Science*, 28 (2000) 924
- [19] SCZANCOSKI et al., Synthesis, growth process and photoluminescence properties of SrWO₄ powders, *Colloid Interface Science*, 330 (2009) 227
- [20] KEYSON, D.; VOLANTI, D.P.; CAVALCANTE, L.S.; SIMÕES, A.Z.; VARELA, J.A.; LONGO, E.; A simple wet-chemical synthesis and characterization of CuO nanorods; *Materials Research Bulletin*; 43 (2008) 771–775.
- [21] Volanti, D.P.; Keyson, D.; Cavalcante, , L.S. , A.Z. Simões , M.R. Joya , E. Longo, J.A. Varela , P.S. Pizani , A.G. Souza; Synthesis and

characterization of CuO flower-nanostructure processing by a domestic hydrothermal microwave; *Journal of Alloys and Compounds*; 459 (2008) 537–542.

- [22] MATHEY, Y.; GREIG, D. R.; SHRIVER, D. F.; Variable-Temperature Raman and Infrared Spectra of the Copper Acetate Dimer $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2$ and its Derivatives; *Journal of Inorganic Chemistry*; 21 (1982) 3409-3413.
- [23] XU, Y.; CHEN, D.; JIAO, X.; Fabrication of CuO Pricky Microspheres with Tunable Size by a Simple Solution Route; *J. Phys. Chem. B*; 109 (2005) 13561-13566.
- [24] LEFEZ, B.; SOUCHET, R.; KARTOUNI, K.; LENGLET, M.; Infrared Reflection Study Of CuO In Thin Oxide Films; *Thin Solid Films* 268 (1995) 45-48.
- [25] ZHU, J.; CHEN, H.; LIU, H.; YANG, X.; LU, L.; WANG, X.; Needle-shaped nanocrystalline CuO prepared by liquid hydrolysis of $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, *Materials Science and Engineering A*; 384 (2004) 172–176.
- [26] QU, Y.; LI, X.; CHEN, G.; ZHANG, H.; CHEN, Y.; Synthesis of Cu_2O nano-whiskers by a novel wet-chemical route; *Materials Letters*; 62 (2008) 886–888.
- [27] WANG, W.W.; ZHU, Y.J.; CHENG, G.F.; HUANG, Y.H.; Microwave-assisted synthesis of cupric oxide nanosheets and nanowhiskers; *Materials Letters*; 60 (2006) 609–612.
- [28] LUO, Z.; LI H., SHU, H.; WANG, K.; XIA, J.; YAN, Y.; Synthesis of BaMoO_4 Nestlike Nanostructures Under a New Growth Mechanism; *Crystal Growth & Design*; 8 (2008) 2275.
- [29] WANG, X.; RODRIGUEZ, J. A.; HANSON, J. C.; GAMARRA, D.; MARTÍNEZ-ARIAS, A.; FERNÁNDEZ-GARCÍA, M. ;Unusual Physical and Chemical Properties of Cu in $\text{Ce}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$ Oxides; *J. Phys. Chem. B*; 109 (2005) 19595-19603.

- [30] OSEPCHUK, J. M.; The History of the Microwave Oven: A Critical Review;
Full Spectrum Consulting, Concord MA, 01742, U. S.

